

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-015173

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

---

(51)Int.Cl.	B05D 1/36
	B05D 1/26
	G03C 1/498

---

(21)Application number : 10-184105

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : MINAMINO DAIKI

---

**(54) MULTILAYER COATING AND PRODUCTION OF HEAT DEVELOPABLE  
PHOTOSENSITIVE MATERIAL USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent mixing between layers when plural functional layers are formed by coating with org. solvent-base coating solns. by a simultaneous multilayer coating system and to produce a heat developable photosensitive material by the simultaneous multilayer coating system.

**SOLUTION:** The viscosity of a coating soln. for the uppermost layer at the time of coating is adjusted to  $\geq 0.1$  Pa.s, the viscosity of a coating soln. for other layer at the time of coating is adjusted to  $\geq 0.03$  Pa.s and the top of a substrate is coated with plural org. solvent-base coating solns. by a wet-on-wet system. Each coating soln. is ejected from a slit in an extrusion type die coater and laminated. A coating soln. for a photosensitive layer is ejected from one of two slits in an extrusion type die coater located on the upper stream side in the forward direction of a substrate and a coating soln. for a protective coat is ejected from the other located on the downstream side to produce the objective heat developable photosensitive material by coating.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 24.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-15173  
(P2000-15173A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 5 D	1/36	B 0 5 D	B 2 H 1 2 3
	1/26		Z 4 D 0 7 5
G 0 3 C	1/498	G 0 3 C	1/498

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平10-184105	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成10年6月30日 (1998.6.30)	(72) 発明者	南野 大樹 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		Fターム (参考)	2H123 BC00 BC01 CB00 CB03 4D075 AC04 AC92 AC93 AC95 AC96 AE06 AE23 AE27 BB92Y BB95Z CA48 DA04 DB33 DB48 DB53 DC27 EA07 EB07 EB15 EB19 EB22 EB35 EB38

(54) 【発明の名称】 重層塗布方法及びそれを用いる熱現像感光材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 同時重層塗布方式を用いて有機溶媒系塗布液からなる複数の機能層を塗布するにあたり、層間での混合を生じさせないこと、及び熱現像感光材料を同時重層塗布方式で製造すること。

【解決手段】 最上層の塗布液の塗布時の粘度を0.1 Pa・s以上とし、他の層の塗布液の塗布時の粘度を0.03 Pa・s以上として、支持体上に複数の有機溶媒系塗布液をウェットオンウェットで塗布する重層塗布方法、各塗布液をエクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層すること、及びエクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットのうち、支持体進行方向の上流側に位置するスリットより感光層塗布液を、下流側に位置するスリットより保護層塗布液を吐出させて塗布を行う熱現像感光材料の製造方法。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 最上層の塗布液の塗布時の粘度を $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上とし、他の層の塗布液の塗布時の粘度を $0.03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上として、支持体上に複数の有機溶媒系塗布液をウェットオンウェットで塗布することを特徴とする重層塗布方法。

【請求項2】 各塗布液をエクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層塗布することを特徴とする請求項1に記載の重層塗布方法。

【請求項3】 各塗布液に共通に含有される有機溶媒の各液における含有量が、他の有機溶媒よりも多いことを特徴とする請求項2に記載の重層塗布方法。

【請求項4】 塗布後10秒以内で乾燥工程に至ることを特徴とする請求項2又は3に記載の重層塗布方法。

【請求項5】 塗布時の粘度が $0.1 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である最上層の塗布液と、塗布時の粘度が $0.03 \sim 0.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である他の層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層し、塗布時のマニホールド圧を $10 \sim 500 \text{ kPa}$ として支持体上に塗布することを特徴とする重層塗布方法。

【請求項6】 塗布時の粘度が $0.1 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である最上層の塗布液と、塗布時の粘度が $0.03 \sim 0.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である下層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターの各々間隙が $50 \sim 400 \mu\text{m}$ の2つのスリットより吐出させて積層し、湿潤時の膜厚の合計が $50 \sim 200 \mu\text{m}$ となるように支持体上に塗布することを特徴とする重層塗布方法。

【請求項7】 塗布時の粘度が $0.1 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である最上層の塗布液と、塗布時の粘度が $0.03 \sim 0.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である下層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットより吐出させて積層し、背面を支持された支持体上に塗布するにあたり、該支持体表面とダイコーターのリップとの間隙を、湿潤時の膜厚の合計の $1.1 \sim 1.9$ 倍とすることを特徴とする重層塗布方法。

【請求項8】 請求項2乃至請求項7に記載の重層塗布方法を用い、エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットのうち、支持体進行方向の上流側に位置するスリットより感光層塗布液を、下流側に位置するスリットより保護層塗布液を吐出させて塗布を行うことを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機溶媒系塗布液の同時重層塗布方法及びそれを用いる熱現像感光材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】構成層の塗布液に有機溶媒を用いる写真感光材料として、ドライシルバーと呼ばれる熱現像感光材料が知られている。これは通常、支持体上に感光層

2

と、染料を含有する保護層の2層の機能層が設けられてなっている。

【0003】支持体上に複数の機能層を設ける方法の1つとして、各層の塗布、乾燥を繰り返す逐次重層塗布方式が挙げられ、リバースロールコーティング、グラビアロールコーティング等のロール塗布方式、ブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、ダイコーティング等が用いられる。

【0004】また複数のコーターを用いて既塗布層の乾燥前に次の層を塗布して複数層を同時に乾燥させたり、スライドコーティングやカーテンコーティングを用いて、スライド面で複数の塗布液を積層させて塗布したりする同時重層塗布方式がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】逐次重層塗布方式では、複数回塗布・乾燥処理工程を通過させるため、搬送部の支持ロールに接触することによる傷の発生や、外気に触れる機会が相対的に多いために機能面で劣化したり、外部より持ち込まれる異物による塗布故障の発生が起こったりする。また加熱乾燥工程が複数となるためにエネルギーの利用効率という観点からの生産性も良くない。

【0006】複数のコーターを用いて既塗布層の乾燥前に次の層を塗布して複数層を同時に乾燥させる方式では、外部より持ち込まれる異物による塗布故障の発生は著しく減少するが、いわゆるウェットオンウェットであるため、既塗布層に乱れが生じて塗布故障が発生することがある。

【0007】複数の塗布液を積層させて塗布する方式では、外部より持ち込まれる異物による塗布故障の発生は防止できるが、各層塗布液の流動、拡散、密度差等により層間での混合が発生しやすく、特に有機溶媒を用いる塗布液では、溶媒の性質の差異が層間の混合を助長することもある。各層の機能分離が困難となる。

【0008】前記熱現像感光材料において、感光層と保護層とに混合が起こると、感光層に透過する光の量や波長を制御することができず、設定した光量で露光の過不足が生じたり、熱現像時に半熔融状態となった感光層が保護層表面まで露出することがあり、写真材料として破損するだけでなく、現像装置の加熱ロールの汚染を招いてしまう。

【0009】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、同時重層塗布方式を用いて複数の機能層を塗布するにあたり、層間での混合を生じさせないことをその目的とする。また熱現像感光材料を同時重層塗布方式で製造することを第2の目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

① 最上層の塗布液の塗布時の粘度を $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上とし、他の層の塗布液の塗布時の粘度を $0.03 \text{ Pa}$

50

3

・s以上として、支持体上に複数の有機溶媒系塗布液をウェットオンウェットで塗布する重層塗布方法、各塗布液をエクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層すること、各塗布液に共通に含有される有機溶媒の各液における含有量が、他の有機溶媒よりも多いこと、塗布後10秒以内で乾燥工程に至ること、

② 塗布時の粘度が0.1~1 Pa・sである最上層の塗布液と、塗布時の粘度が0.03~0.7 Pa・sである他の層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層し、塗布時のマニホールド圧を10~500 kPaとして支持体上に塗布する重層塗布方法、

③ 塗布時の粘度が0.1~1 Pa・sである上層の塗布液と、塗布時の粘度が0.03~0.7 Pa・sである下層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターの各々間隙が50~400 μmの2つのスリットより吐出させて積層し、湿潤時の膜厚の合計が50~200 μmとなるように支持体上に塗布する重層塗布方法、

④ 塗布時の粘度が0.1~1 Pa・sである最上層の塗布液と、塗布時の粘度が0.03~0.7 Pa・sである下層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットより吐出させて積層し、背面を支持された支持体上に塗布するにあたり、該支持体表面とダイコーターのリップとの間隙を、湿潤時の膜厚の合計の1.1~1.9倍とする重層塗布方法、

⑤ これらの重層塗布方法を用い、エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットのうち、支持体進行方向の上流側に位置するスリットより感光層塗布液を、下流側に位置するスリットより保護層塗布液を吐出させて塗布を行う熱現像感光材料の製造方法、によって達成される。

【0011】即ち本発明者は、支持体上に複数の有機溶媒系塗布液をウェットオンウェットで塗布するにあたり、最上層の塗布液の塗布時の粘度を0.1 Pa・s以上とし、他の層の塗布液の塗布時の粘度を0.03 Pa・s以上とすれば、塗布後乾燥に至るまでに層間混合を生じないことを見出し本発明に至った。

【0012】またエクストルージョン型ダイコーターを用いれば、スライドコーティングやカーテンコーティングに比べて開放部分が少ないので、溶媒の揮発による塗布液物性の変化が起こりにくく、塗膜形成精度も高い。

【0013】なお層間の流動は、各層の塗布液の溶媒として用いられる有機溶媒の揮発速度の差により生じる。下層の有機溶媒の揮発速度が上層のそれより速い場合、上層中を通過して揮発していく下層の溶媒の移動速度が上層の溶媒の移動速度を上回り、乱れを生じて隣接する2層が混合していく。また逆の場合は、乾燥終了間際の上層中を、未だ乾燥中である下層の有機溶媒が通過することにより乱れを生じて隣接する2層が同様に混合していく。更に隣接する2層の固形分濃度が異なり、塗膜厚

(3)

4

に対する乾燥すべき有機溶媒量が異なる場合の現象は複雑で、隣接する2層の混合を抑制するのは困難となる。

【0014】また各層の塗布液で溶解していた固形分が隣接する層と液体状で積層されると、隣接層の有機溶媒に難溶又は不溶の場合、境界面で析出して塗膜の乱れや濁りを引き起こす。

【0015】以上の理由から、各層の塗布液に最も多く含まれる有機溶剤が同種（各塗布液に共通に含有される有機溶媒の各液における含有量が、他の有機溶媒よりも多い）であることが好ましい。

【0016】重層塗布後はできるだけ早く乾燥されることが好ましく、流動、拡散、密度差等に起因する層間混合を避けるため10秒以内で乾燥工程に至るのが望ましい。

【0017】塗布時の粘度が0.1~1 Pa・sである最上層の塗布液と、塗布時の粘度が0.03~0.7 Pa・sである他の層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターのスリットより吐出させて積層して支持体上に塗布するためには、塗布時のマニホールド圧を10~500 kPaとすることが好ましく、更に20~200 kPaが好ましい。ここにマニホールドとは、コーター中のスリットに繋がる塗布液溜まりを言う。10 kPaより低いとマニホールド内の塗布幅方向の圧力分布が大きくなってスリットから吐出する塗布液量がばらつき、仕上がり膜厚分布が悪くなる。具体的にはスリット抵抗が10 kPa以下と小さいため、マニホールドに供給された塗布液は速やかにスリットを通過して吐出しようとし、例えばマニホールドへの塗布液供給が幅手中央である場合、中央部からの塗布液の吐出が多くなり、幅手端部での吐出量が少なくなる。このため塗布後の塗膜厚分布は幅手方向で中央が厚く、端部が薄くなり仕上がり品質が著しく低下する。マニホールド圧が500 kPaより大きいとポンプ、ダイコーター間の送液ホース、接合部に大きな負荷がかかるため必要以上に頑健な設備を準備する必要がある。

【0018】塗布時の粘度が0.1~1 Pa・sである上層の塗布液と、塗布時の粘度が0.03~0.7 Pa・sである下層の塗布液を、エクストルージョン型ダイコーターで塗布するためには各スリットの間隙が50~400 μmであることが好ましい。50 μmより小さいとスリットでの塗布液の流動抵抗が高くなり、マニホールド圧が高くなりすぎる。400 μmより大きいと該流動抵抗が低くなり、マニホールド圧が低くなりすぎる。

【0019】エクストルージョン型ダイコーターのマニホールドからリップまでのスリット長さは10~100 mmとすることが好ましい。

【0020】エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットより塗布液を吐出させて積層し、背面を支持された支持体上に塗布するにあたり、該支持体表面とダイコーターのリップとの間隙を、湿潤時の膜厚の合計の

(4)

5

1. 1～1. 9倍とするのが好ましく、1. 3～1. 8倍が更に好ましい。1. 1倍より小さい場合、リップと支持体表面の間の接液部に形成されるビードと呼ばれる液溜まりが大きくなりすぎ、塗布液全てがウェブに持ち去られずダイコーター壁面に沿って流れ落ちることがある。この様な現象が発生すると、塗布液供給量と塗布膜厚の関係を理論的に把握することができなくなるばかりではなく、この現象が不連続に発生することから、吐出量と塗布量の関係は時間と共に変動し、安定した品質の製品を作製することができない。又、塗布液がダイコーター壁面に沿って流れ落ちる幅手方向の位置は不規則に変化し、その部分で塗布された塗膜は薄くなり目標品質が得られなくなる。1. 9倍より大きい場合、ビードの液量は不足となり安定して存在することができず塗布性が悪化する。

【0021】本発明の重層塗布方法を用い熱現像感光材料を製造するには、エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットのうち、支持体進行方向の上流側に位置するスリットより感光層塗布液を、下流側に位置するスリットより保護層塗布液を吐出させて塗布を行えば良い。

【0022】熱現像感光材料の詳細は、例えば米国特許第3, 152, 904号、同第3, 457, 075号及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991) やD. モーガンとB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(Imaging Processes and Materials, Neblette第8版, Sturge, V. Waleorth, A. Shepp編集, 第2頁, 1969年) 等に開示されている。本発明で得られる感光材料は80～140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが好ましい。そのため、未露光部のハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずに感光材料中に残ることになる。

【0023】熱現像処理した後の、400nmにおける支持体を含んだ感光材料の光学透過濃度が0. 2以下であることが好ましく、更には0. 02～0. 2である。0. 02未満では感度が低く使用できないことがある。

【0024】ハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能する。画像形成後の白濁を低く抑え、良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく0. 1μm以下、より好ましくは0. 01～0. 1μm、特に0. 02～0. 08μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さ

6

をいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同体積の球に換算したときの直径をいう。又、ハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40以下をいう。更に好ましくは30以下であり、特に好ましくは0. 1～20となる粒子である。

【0025】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) × 100

10 ハロゲン化銀粒子の形状については特に制限はないが、ミラー指数(100)面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数(100)面の比率は増感色素の吸着における(111)面と(100)面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0026】また平板状粒子も好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは2～100、より好ましくは3～50で、粒径は0. 1μm以下が好ましく、更には0. 01～0. 08μmである。これらは米国特許第5, 264, 337号、同第5, 314, 798号、同第5, 320, 958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0027】ハロゲン化銀組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。

【0028】本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelickman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

40 【0029】即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等の何れでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等の何れを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製する50 ための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み

(5)

7

合わせも可能であるが後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75～30重量%の量で含有することが好ましい。

【0030】ハロゲン化銀粒子には、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。具体的には、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0031】これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入でき、該遷移金属錯体としては、下記一般式で表される6配位錯体が好ましい。

【0032】 $[ML_6]^m$

式中、Mは元素周期表の6～10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、-1、-2又は-3を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド又はアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル又はチオニトロシルである。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっていることもよい。

【0033】Mとして特に好ましくは、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)及びイリジウム(Ir)であり、それらの具体例を示す。

【0034】1:  $[RhCl_6]^{3-}$   
 2:  $[RuCl_6]^{3-}$   
 3:  $[ReCl_6]^{3-}$   
 4:  $[RuBr_6]^{3-}$   
 5:  $[OsCl_6]^{3-}$   
 6:  $[IrCl_6]^{4-}$   
 7:  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$   
 8:  $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$   
 9:  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$   
 10:  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$   
 11:  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$   
 12:  $[Re(NO)CN_5]^{2-}$   
 13:  $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$   
 14:  $[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$   
 15:  $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$   
 16:  $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$   
 17:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$   
 18:  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$   
 19:  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$   
 20:  $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$   
 21:  $[Re(NO)Cl_5]^{-}$   
 22:  $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$   
 23:  $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$

8

24:  $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$

25:  $[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$

26:  $[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$

27:  $[Ir(NS)Cl_5]^{2-}$

これらは1種類でも同種或いは異種の金属を2種以上併用しても良い。含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ の範囲がより好ましい。

【0035】これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましい。最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布をもたせることである。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0036】粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0037】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができる。

【0038】感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましく、増感方法としてはイオウ増感、セレン増感、テルル増感、貴金属増感、還元増感等公知の増感法を用いることができる。また、これら増感法は2

(6)

9

種以上組み合わせることもできる。イオウ増感にはチオ硫酸塩、チオ尿素化合物、無機イオウ等を用いることができる。セレン増感、テルル増感に好ましく用いられる化合物としては、特開平9-230527号記載の化合物を挙げることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては、例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオースチオシアネート、硫化金、金セレンアミド、或いは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号等に記載されている化合物を挙げることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、2酸化チオ尿素、塩化第1スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上又はpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。又、粒子形成中に銀イオンのシングリアディション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0039】有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10~30、好ましくは15~25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環の銀塩が好ましい。

【0040】配位子が4.0~10.0の銀イオンに対する錯安定度定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。例えば、有機酸(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸、カブロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、リノール酸等)の銀塩、カルボキシアルキルチオ尿素(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)の銀錯体、ヒドロキシ置換酸(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸等)の銀塩又は銀錯体、チオエン類(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン等)の銀塩又は銀錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール又は1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール又はベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体又は塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、又はメルカプチド類の銀塩。好適な銀塩の例は、RD第17029及び29963に記載されており、特に好ましい銀塩はベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀である。

【0041】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と

10

錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソーブ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム)を作製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソーブと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0042】有機銀塩は平均粒径が1μm以下で単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径は、粒子が球状、棒状或いは平板状の場合には、有機銀塩粒子と同体積の球の直径を言う。平均粒径は好ましくは0.01~0.8μm、特に好ましくは0.05~0.5μmである。また単分散度については前述と同義であり、好ましくは1~30である。更に、アスペクト比が3以上の平板状粒子が全有機銀塩の60%以上を占めることが好ましい。有機銀塩の形状を整えるには、有機銀塩結晶をバインダーや界面活性剤などとボールミルなどで分散粉砕すればよい。

【0043】感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m<sup>2</sup>当たり0.5~2.2gであることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また総銀量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更には0.1~15%である。

【0044】熱現像感光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。還元剤としては、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びRD17029及び29963に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物(例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン)；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類エステル(例えば、ピペリジノヘキソスリダクトンモノアセテート)；N-ヒドロキシ尿素誘導体(例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素)；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類(例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン)；ホスファアミドフェノール類；ホスファアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び(2,5-ジヒドロキシフェニル)メチルスルホン)；スルフヒドロキサム酸類(例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸)；スルホンアミドアニリン類(例えば、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン)；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類(例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン)；テトラヒドロキノキサリン類(例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリ

(7)

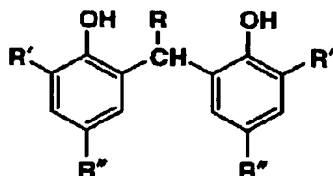
11

ン) ; アミドオキシソニン類 ; アジン類 (例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ) ; ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシアルミンの組み合わせ、リダクトン及び／又はヒドラジン ; ヒドロキサン酸類 ; アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ ;  $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体 ; ビス- $\beta$ -ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ ; 5-ピラゾロン類 ; スルホンアミドフェノール還元剤 ; 2-フェニルインダノール-1, 3-ジオン等 ; クロマン ; 1, 4-ジヒドロピリジン類 (例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン) ; ビスフェノール類 (例えば、ビス (2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル) メタン、ビス (6-ヒドロキシ-*m*-トリ) メシトール (mesitol)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 5-エチリデン-ビス (2-*t*-ブチル-6-メチル) フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては下記一般式 (A) で表される化合物が挙げられる。

【0045】

【化1】

一般式(A)



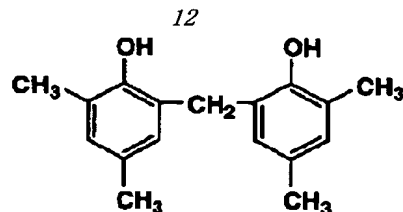
【0046】式中、Rは水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基 (プロピル基、ブチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基等) を表し、R' 及びR'' は各々炭素原子数1～5のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等) を表す。

【0047】一般式 (A) で表される化合物の具体例を以下に示す。

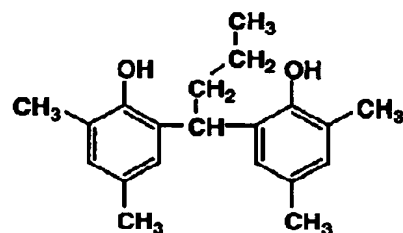
【0048】

【化2】

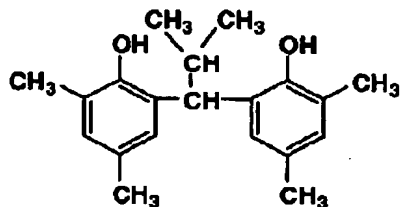
A-1



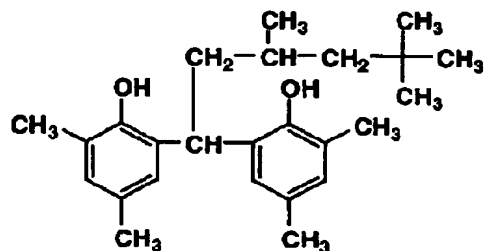
A-2



A-3



A-4



40 【0049】

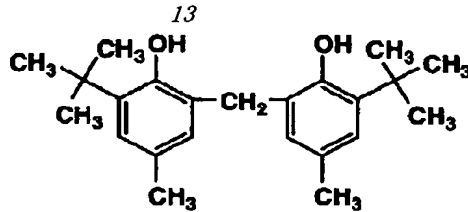
【化3】



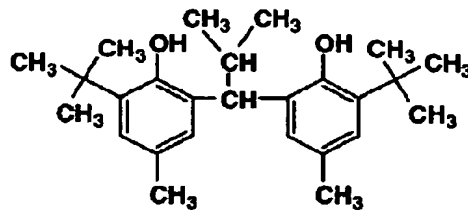
(8)

14

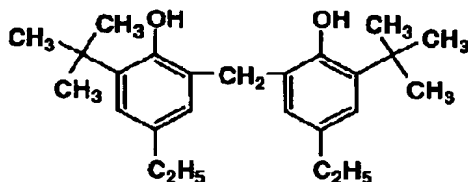
A-5



A-6



A-7



【0050】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0051】熱現像写真感光材料に好ましく用いられるバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルアセタール類(例えば、ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール)、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セルロースエステル類、ポリアミド類がある。親水性でも非親水性でも

よい。

【0052】熱現像速度の観点から感光層のバインダー量は $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 $1.5 \text{ g/m}^2$ 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0053】熱現像後の画像の傷つき防止のために、感光性層側にマット剤を含有することが好ましく、感光層側の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 30\%$ 含有することが好ましい。

【0054】マット剤は有機物及び無機物の何れでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330、158号等に記載のシリカ、仏国特許第1、296、995号等に記載のガラス粉、英国特許第1、173、181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2、322、037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625、451号や英国特許第981、198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330、158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3、079、257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3、022、169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0055】マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。また平均粒径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。ここに、マット剤の粒径とはその体積を球形に換算したときの直径のことを示すものとする。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、 $50\%$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $40\%$ 以下であり、特に好ましくは $30\%$ 以下となるポリマーラテックスである。

【0056】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0057】

$$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

マット剤は任意の構成層に含むことができるが、好ましくは感光層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0058】マット剤の添加は、予め塗布液中に分散させて塗布してもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧してもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0059】熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス

15

中に分散した状態で含有していることが好ましい。熱現像写真感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃～140℃）に加熱することで現像される。即ち、加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を形成し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0060】熱現像感光材料の感光層を通過する光の量又は波長分布を制御するために保護層に染料又は顔料を添加するか、感光層と反対側にフィルター層を形成するか、感光層に染料又は顔料を含ませても良い。用いられる染料又は顔料としては特開昭59-6481号、同59-182436号、米国特許第4,271,263号、同第4,594,321号、欧州特許公開第533,008号、同第652,473号、特開平2-216140号、同4-348339号、同7-191432号、同7-301890号、同8-201959号等に記載の化合物が好ましい。感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感度層／低感度層又は低感度層／高感度層にしても良い。

【0061】熱現像感光材料には、現像後の銀色調を改良する目的で色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例はRD17029号に開示されており、次のものがある。

【0062】イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシー-1,8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothionium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-（3,6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び2-（トリプロモメチルスルホン）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（ベンゾチアゾリニリデン））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン）；フタラジノン、フタラジノ

(9)

16

ン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2,4-ジオン類（例えば、1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン）；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類（例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン）、及びテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン）。好ましい色調剤としてはフタラゾン又はフタラジンである。

【0063】熱現像感光材料には、現像を抑制或いは促進させるなどの現像の制御、分光増感効率の向上又は現像前後の保存性を向上させるなどのためにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物等を含むことができる。メルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、Ar-SM, Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子又はアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウム又はテルリウム原子を有する複素芳香環又は縮合芳香環である。

【0064】好ましい複素芳香環としてはベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン又はキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、Br及びCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。

【0065】メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3

(10)

17

ーメルカプトー1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられる。

【0066】熱現像感光材料にはカブリ防止剤を含有させることができる。最も有効なカブリ防止剤として知られているものは水銀イオンである。感光材料中にカブリ防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3, 589, 903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀カブリ防止剤としては例えば米国特許第4, 546, 075号及び同第4, 452, 885号及び特開昭59-57234号に開示されている様なカブリ防止剤が好ましい。

【0067】特に好ましい非水銀カブリ防止剤は、米国特許第3, 874, 946号及び同第4, 756, 999号に開示されているような化合物、 $-C(X_1)$

$(X_2)(X_3)$  (ここで $X_1$ 及び $X_2$ はハロゲンで $X_3$ は水素又はハロゲン) で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なカブリ防止剤の例としては、特開平9-288328号段落番号【0030】～【0036】に記載の化合物、同9-90550号段落番号【0062】～【0063】に記載されている化合物等である。更にその他好適なカブリ防止剤として米国特許第5, 028, 523号、英国特許第92221383.4号、同第9300147.7号、同第9311790.1号等に記載の化合物が挙げられる。

【0068】熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4, 639, 414号、同第4, 740, 455号、同第4, 741, 966号、同第4, 751, 175号、同第4, 835, 096号、RD17643IV-A項(1978年12月p. 23)、同1831X項(1978年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載された増感色素が使用できる。特に各種スキャナーの光源の分光特性に適した分光感度を有する分光増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0069】熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0070】熱現像感光材料に用いられる支持体は、現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセート、ポリエチレンナフタレート)であることが好まし

18

い。

【0071】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す)及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック(以下、SPSと略す)の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては50～300 $\mu$ m程度、好ましくは70～180 $\mu$ mである。

【0072】また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とは、これらの支持体を製膜後、感光層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より30℃以上高い温度で、好ましくは35℃以上高い温度で、更に好ましくは40℃以上高い温度で加熱することである。

【0073】また熱現像感光材料には帯電性を調整するために例えば米国特許第5, 244, 773号等に記載の導電性化合物を用いることができる。

【0074】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0075】実施例1

〈感光層塗布液の調製〉

(ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 水40l中にイナートゼラチン1.3kg及び0.1M臭化カリウム160ccを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀4.5kgを含む水溶液39lと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び

[Ir(NO)Cl<sub>5</sub>]塩を銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルを、pAg 7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 $\mu$ m、投影直径面積の変動係数8%、(100)面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール4.2gを加え、pH5.9、pAg 7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0076】次に、このハロゲン化銀乳剤に銀1モル当たり $3 \times 10^{-2}$ モルのチオ硫酸ナトリウムを加え、55℃にて60分間反応させて化学増感を施した。その後、ハロゲン化銀乳剤の温度を室温に降温させてから後記するカブリ防止剤等を加えることにより感光性ハロゲン化銀乳剤Aを調製し、塩化金酸及び無機硫黄で化学増感を行った。

【0077】(ベヘン酸Na溶液の調製) 40lの純水にベヘン酸1.4kg、アラキジン酸0.42kg、ステアリン酸0.25kgを90℃で溶解した。次いで高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム溶液4.1lを添加した。次に濃硝酸39lを加えた後、55℃

(11)

19

に冷却して30分攪拌してベヘン酸Na溶液を得た。

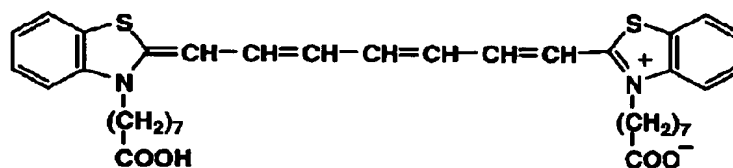
【0078】（ベヘン酸銀とハロゲン化銀乳剤Aのプレフォーム乳剤の調製）上記ベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを640g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液6.2lを加え、20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。得られたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行\*

メチルエチルケトン  
感光性乳剤分散物  
増感色素-1  
ピリジニウムプロミドペルプロミド  
臭化カルシウム  
カブリ防止剤-1  
2-(4-クロロベンゾイル)安息香酸  
2-メルカプトベンズイミダゾール  
トリプロモメチルスルホキノリン  
A-4

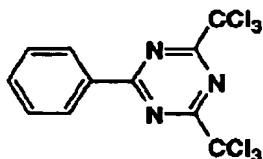
【0082】

※20※【化4】

## 増感色素-1



## カブリ防止剤-1



【0083】〈保護層塗布液の調製〉以下の組成の保護層塗布液を調製した。

★【0084】

★40

メチルエチルケトン 82.7重量%  
酢酸セルロース 4.61重量%  
メタノール 11.0重量%  
フタラジン 0.50重量%  
4-メチルフタル酸 0.36重量%  
テトラクロロフタル酸 0.30重量%  
テトラクロロフタル酸無水物 0.34重量%  
単分散シリカマット剤〔単分散度10%、平均粒子サイズ4μm〕 0.14重量%  
C9H17-C6H4-SO3Na 0.020重量%

20

\*った後乾燥させた。

【0079】（感光性乳剤の調製）得られたプレフォーム乳剤にポリビニルブチラール（平均分子量3000）のメチルエチルケトン溶液（17wt%）23kgとトルエン4.5kgを徐々に添加して混合した後に、4000psiで分散させた。

【0080】この分散物を用いて以下の組成の感光層塗布液を調製した。

【0081】  
70重量%  
22.8重量%  
0.16重量%  
0.29重量%  
0.16重量%  
0.11重量%  
0.87重量%  
1.05重量%  
1.62重量%  
2.82重量%

(12)

21

〈塗布テスト1〉表1に示す条件で、感光層塗布液の目標湿潤膜厚100 $\mu$ m、保護層塗布液の目標湿潤膜厚40 $\mu$ mとして、市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100 $\mu$ mのPETフィルム上に塗布を行い、塗布性と異物故

\* 障について評価した。

【0085】

【表1】

	塗布方式	塗布後加熱乾燥までの時間 (秒)	主 溶 媒		塗布液粘度 [Pa $\cdot$ s]		塗布性	異物故障 (個/ $m^2$ )
			感光層	保護層	感光層	保護層		
実験1	図1	8	MEK	MEK	0.228	0.184	良	0.3
実験2	図2	8	MEK	MEK	0.228	0.184	良	0.2
実験3	逐次塗布	—	MEK	MEK	0.228	0.184	良	1.6
実験4	図2	8	MEK	MEK	0.228	0.082	層間混合	0.2
実験5	図2	8	MEK	MEK	0.018	0.184	層間混合	0.2
実験6	図2	8	MEK	MeOH	0.228	0.121	層間混合	0.2
実験7	図2	16	MEK	MEK	0.228	0.184	層間混合	0.5

※ MEK:メチルエチルケトン MeOH:メタノール

※ 主溶媒がMEKのものは調液法に記載の塗布液

MeOHのものはMEKをMeOHに置き換えたもの

※ 実験4は実験2の保護層塗布液をMEKで希釈して低粘度化

※ 実験5は実験2の感光層塗布液をMEKで希釈して低粘度化

【0086】実験1では塗布性は良好であったが、実験2に比べると僅かに外部から混入した異物による故障の発生が増加した。得られた試料の断面写真から感光層塗布後、保護層塗布前に付着したものが判った。

【0087】実験2では塗布性は良好で異物故障も殆ど無かった。

【0088】実験3は感光層塗布液を塗布後乾燥させた後、保護層塗布液を塗布、乾燥させたものであり、塗布性は良好であったが、異物故障が多発して製品の収率が悪化した。

【0089】実験4は保護層塗布液が0.1Pa $\cdot$ s以下の低粘度であることから、実験5は感光層塗布液が0.03Pa $\cdot$ s以下の低粘度であることにより、塗布 ※

20 ※後乾燥が終了するまでの間に層間混合が発生して、両層の機能分離を行うことができなかった。

【0090】実験6は保護層塗布液の主溶媒をメチルエチルケトンからメタノールに変更したものであるが、塗布直後から2層の層間混合が発生した。

【0091】実験7は塗布後加熱乾燥までの時間を長く設定したものであり、層間混合が起こってしまうことが判る。

【0092】〈塗布テスト2〉実験2において、スリット間隙、マニホールド圧及び支持体表面とコーターリップ間隙の条件を表2の如く変化させて塗布性と、幅手方向の膜付きについて評価した。

【0093】

【表2】

	スリット間隙 [ $\mu$ m]		マニホールド [kPa]		支持体、コーターリップ間隙 /2層の合計膜厚	塗布性	幅手分布
	感光層	保護層	感光層	保護層			
実験2	150	100	270	290	1.5	良	良
実験8	100	100	910	290	1.5	送液不能	—
実験9	100	75	270	700	1.5	送液不能	—
実験10	100	350	270	6.9	1.5	良	中央厚膜
実験11	500	100	7.3	290	1.5	良	中央厚膜
実験12	100	40	270	4500	1.5	送液不能	—
実験13	150	100	270	290	0.9	搬送方向筋	付量不足
実験14	150	100	270	290	2.2	膜切れ	—

【0094】実験2は塗布性、膜付き共に良好であるが、実験8の様に感光層側のマニホールド圧を高めたり、実験9の様に保護層側のマニホールド圧を高めたりすると、既存の送液設備で塗布液を送れなくなってしまうことがある。

【0095】実験10では保護層側のマニホールド圧が

低く、塗膜面はきれいに仕上がるものの、塗布液供給口に近い幅手中央部で保護層塗膜が厚く、幅手端部で保護層塗膜が薄くなってしまった。

【0096】実験11では感光層側のスリット間隙が広く、マニホールド圧が低いことから、塗膜面はきれいに仕上がるものの、塗布液供給口に近い幅手中央部で感光

50

(13)

23

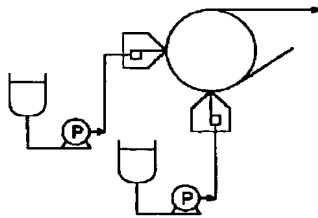
層塗膜が厚く、幅手端部で感光層塗膜が薄くなってしまった。

【0097】保護層側のスリット間隙を狭く、マニホールド圧を高く設定した実験12でも既存の送液設備では塗布液を送れなくなってしまった。

【0098】実験13の様に支持体表面とダイコーターのリップとの間隙を狭く設定すると、塗膜に不規則に搬送方向の筋が発生し、塗布中にダイコーター下に設けた液受けへの塗布液の流下が見られ、塗布後の試料は塗膜の付量が目標値より不足していた。

【0099】支持体表面とダイコーターのリップとの間隙を広く設定した実験14では、塗膜に常に未塗布部分

【図1】



24

を生じる膜切れの状態となって、目標幅の試料を得ることができなくなってしまった。

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、有機溶媒系塗布液からなる複数の機能層を同時重層塗布方式を用いて塗布して、確実に機能分離ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例での塗布方式の1つを模式的に示す図。

10 【図2】エクストルージョン型ダイコーターの2つのスリットより吐出させて積層し、背面を支持された支持体上に塗布する方式を模式的に示す図。

【図2】

